

**Bibliographic Information**

**Preparation of liquid-crystal methacryloylalkyleneoxybenzoic acid copolymers.** Ruhmann, Ralf; Ruebner, Joachim; Rodekirch, Gerhard; Zschuppe, Veit; Nitsche, Klaus; Keil, Michael. (Akademie der Wissenschaften der DDR, Ger. Dem. Rep.). Ger. (East) (1990), 9 pp. CODEN: GEXXA8 DD 276297 A1 19900221 Patent written in German. Application: DD 88-320983 19881021. CAN 114:53383 AN 1991:53383 CAPLUS (Copyright 2002 ACS)

**Patent Family Information**

<u>Patent No.</u>	<u>Kind</u>	<u>Date</u>	<u>Application No.</u>	<u>Date</u>
DD 276297	A1	19900221	DD 1988-320983	19881021
DD 276297	B5	19951019		

**Abstract**

The copolymers are prepd. by copolymg. methacryloylalkyleneoxybenzoic acid p-alkoxyphenyl esters with methacryloylalkyleneoxybenzoic acid p-alkoxyanilides in the presence of a polar org. solvent and polymn. initiator at 50-80°. The alkylene groups may have 2-8 C atoms and the alkoxy groups may have 1-4 C atoms.



## PATENTSCHRIFT

(19) DD (11) 276 297 A1

4(51) C 09 K 19/20

## AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingerichteten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 09 K / 320 983 7 (22) 21.10.88 (44) 21.02.90

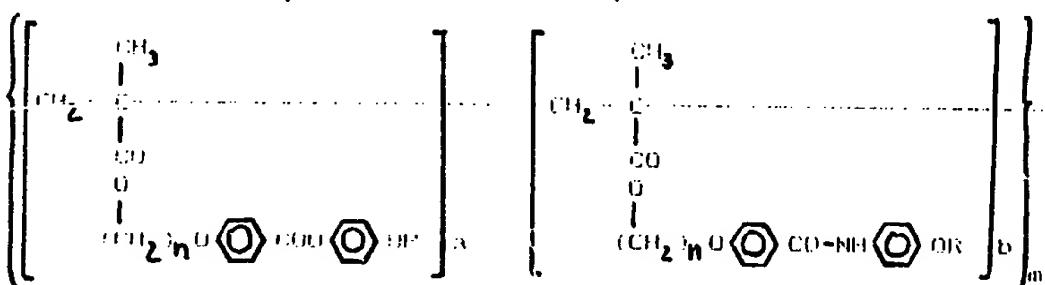
(71) Akademie der Wissenschaften der DDR, Otto-Nuschke-Straße 22/23, Berlin, 1080, DD  
 (72) Ruhmann, Ralf, Dipl.-Chem.; Rübner, Joachim, Dr. sc. nat.; Rodekirch, Gerhard, Dipl.-Chem.; Zschuppe, Veit, Dipl.-Phys.; Nitsche, Klaus, Dr. rer. nat.; Keil, Michael, Dr. rer. nat., DD

(64) Verfahren zur Herstellung neuer flüssigkristalliner Methacryloylalkylenoxybenzoësäurecopolymere

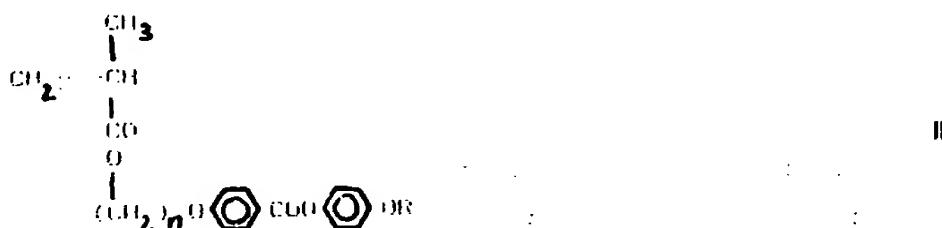
(65) Methacryloylalkylenoxybenzoësäurecopolymer, flüssigkristallin, Methacryloylalkylenoxybenzoësäure-p-alkoxyphenylester, Methacryloylalkylenoxybenzoësäure-p-alkoxyanilid, Polymer mit memory-Effekt  
 (57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung neuer flüssigkristalliner Methacryloylalkylenoxybenzoësäurecopolymere, die in Kombination mit niedermolekularen Flüssigkristallen in elektrooptischen Anzeigeelementen, als Polymere mit memory-Effekt in Vorrichtungen zur Informationsspeicherung und Bilderkennung oder als Filme, Folien bzw. Schichten, auf oder zwischen lichtdurchlässigen Platten, zur Steuerung der Transmission oder der Polarisationsebene von transmittierendem oder reflektiertem Licht Anwendung finden können. Das Ziel, flüssigkristalline Polymere mit einer größeren Anwendungsbreite zur Verfügung zu stellen, wird erfindungsgemäß dadurch erreicht, daß Methacryloylalkylenoxybenzoësäure-p-alkoxyphenylester und Methacryloylalkylenoxybenzoësäure-p-alkoxyanilide im Verhältnis 1:1 bis 1:3 radikalisch copolymerisiert werden.

**Patentansprüche:**

1. Verfahren zur Herstellung neuer flüssigkristalliner Methacryloylalkylenoxybenzoësäurecopolymeren der allgemeinen Formel I,



in der R einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen darstellt und n = 2 bis 8, m = 6 bis 200 und a + b = 1 sind, gekennzeichnet dadurch, daß Methacryloylalkylenoxybenzoësäure-p-alkoxyphenylester der allgemeinen Formel II



und Methacryloylalkylenoxybenzoësäure-p-alkoxyanilide der allgemeinen Formel III,



wobei R und n die genannte Bedeutung haben, im Verhältnis II:III = 1:1 bis 1:3 in Gegenwart eines mäßig polaren organischen Lösungsmittels und eines Polymerisationsinitiators bei Temperaturen von 50 bis 80°C unter Inertbedingungen copolymerisiert werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß als mäßig polare Lösungsmittel Toluol, Tetrahydrofuran, Dioxan oder Gemische daraus eingesetzt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß der Polymerisationsinitiator mit einem Molanteil von 0,2 bis 2%, bezogen auf die Summe der Monomere, eingesetzt wird.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 3, gekennzeichnet dadurch, daß als Polymerisationsinitiator die bekannten Initiatoren der radikalischen Polymerisation, deren Zerfall bei etwa 50°C beginnt, verwendet werden.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1, 3 und 4, gekennzeichnet dadurch, daß als Polymerisationsinitiator vorzugsweise Azo-bis-isobutyronitril eingesetzt wird.

Hierzu 3 Seiten Zeichnungen

**Anwendungsgebiet der Erfindung**

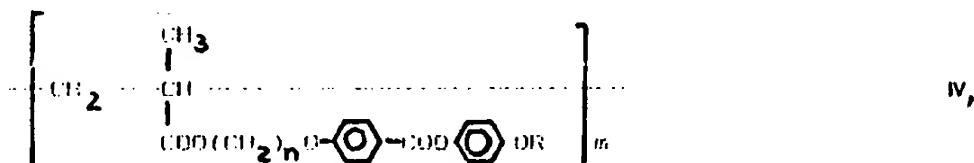
Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung neuer flüssigkristalliner Methacryloylalkylenoxybenzoësäurecopolymeren, die in Kombination mit niedermolekularen Flüssigkristallen in elektrooptischen Anzeigeelementen, als Polymere mit memory-Effekt in Vorrichtungen zur Informationsspeicherung und Bilderkennung oder als Filme, Folien bzw. Schichten, auf oder zwischen lichtdurchlässigen Platten, zur Steuerung der Transmission oder der Polarisationsebene von transmittierendem oder reflektiertem Licht Anwendung finden können.

### Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Die Synthese von Polymeren mit flüssigkristallinen Eigenschaften, bei denen die eine bestimmte Phasenordnung verursachenden Strukturelemente (Mesogene) über flexible Gruppen (Spacer) als Seitenketten an eine Polymerhauptkette (SCLCP – side chain-liquid crystal polymer) gebunden sind, ist bekannt. Eine Übersicht über die bisher beschriebenen Grundtypen gibt zum Beispiel T. S. Chung in *Polymer Engineering and Science*, 26 (1986) S. 901.

Die flüssigkristallinen Polymere besitzen gegenüber den niedermolekularen Flüssigkristallen den Vorteil, daß beim Übergang von der flüssigkristallinen Phase in die feste Phase keine Strukturänderungen eintreten, ihre Anwendung daher nicht im „versiegelter Zustand“ erfolgen muß und insbesondere im Falle der Copolymeren eine Optimierung und Abstimmung von Werkstoff- und flüssigkristallinen Eigenschaften möglich ist, was sie in der Praxis wesentlich besser handhabbar macht. Die Art der auftretenden flüssigkristallinen Phasen und die Lage ihrer Phasenübergangstemperaturen sind von der Struktur der mesogenen Seidenkette, insbesondere von der Länge der Spacergruppe, die die Verbindung zur polymeren Hauptkette herstellt, und in begrenztem Maße von der Molmasse des Polymeren abhängig.

Zu den ausführlich untersuchten Seitenketten-flüssigkristallinen-Polymeren gehören die Poly(methacryloylalkylenbenzoësäure-p-alkyloxy/phénylester) (M. Portugall, H. Ringsdorf, R. Zentel, Makromol. Chem., 183 (1982) S. 2318). Diese Polymere lassen sich durch folgende allgemeine Formel IV beschreiben:



in der R einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen darstellt und  $n = 2$  bis 11 und  $m = 6$  bis 200 sind.

Ihre Phasenumwandlungstemperaturen können demzufolge bei der Charakterisierung neuer SCLCP als orientierende Vergleichswerte herangezogen werden. Die Poly(methacryloylalkylenoxybenzoësäure-p-methoxyphenylester) weisen eine nematiche Phase auf. Für derartige Polymere mit Molmassen im Bereich von 50000 bis 80000 g/mol betragen die Übergangstemperaturen bei:

$n = 2$ :  $T_g/n = 101^\circ\text{C}$ ,  $T_n/i = 121^\circ\text{C}$  und bei  $n = 6$ :  $T_g/n = 95^\circ\text{C}$ ,  $T_n/i = 105^\circ\text{C}$ .

Diese Werte stecken, als Grenzen des flüssigkristallinen Zustandes dieser Verbindungsklasse, auch gleichzeitig deren maximalen Anwendungsbereich ab.

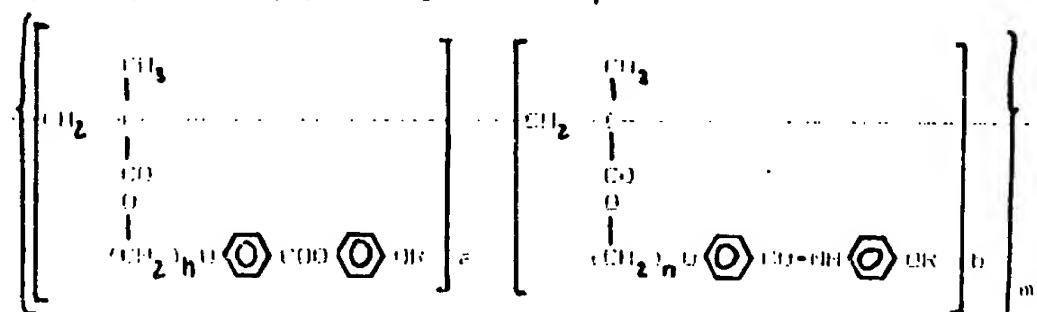
## Ziel der Erfindung

Die Erfindung hat flüssigkristalline Polymere zum Ziel, die eine flüssigkristalline Phase besitzen, die sich über einen erweiterten Temperaturbereich erstreckt, und demzufolge eine größere Anwendungsbreite aufweisen.

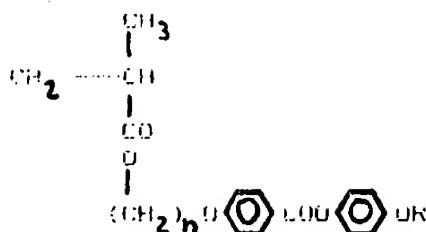
### **Darlegung des Wesens der Erfindung**

**Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, flüssigkristalline Polymere mit optimierten physikalischen und strukturellen Eigenschaften zur Verfügung zu stellen.**

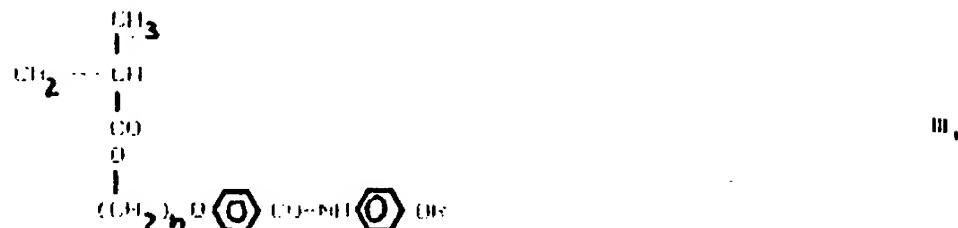
## **Die Aufgabe wird erfahrungsgemäß durch die Herstellung neuer flüssigkristalliner Methacryloyloxybenzossäurecopolymeren der allgemeinen Formel I.**



in der R einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen darstellt und  $n = 2$  bis  $8$ ,  $m = 6$  bis  $200$  und  $a + b = 1$  sind, gelöst, in dem Methacryloylalkylenoxybenzoësäure- $\alpha$ -alkoxyphenylester der allgemeinen Formel II



und Methacryloylalkylenoxybenzoësäure-p-alkoxyanilide der allgemeinen Formel III



wobei R und n die genannte Bedeutung haben, im Verhältnis II:III = 1:1 bis 1:3 in Gegenwart eines mäßig polaren organischen Lösungsmittels und eines Polymerisationsinitiators bei Temperaturen von 50 bis 80°C unter Inertbedingungen copolymerisiert werden.

Mäßig polare organische Lösungsmittel im Sinne der Erfindung sind solche Verbindungen wie Toluol, Tetrahydrofuren, Dioxan oder Germische daraus. Als Polymerisationsinitiatoren eignen sich die üblichen Verbindungen, deren Zerfall bei etwa 50°C beginnt. Azo-bis-isobutyronitril erweist sich unter anderem wegen der guten Möglichkeiten zur Feinreinigung und der ausgezeichneten Handhabbarkeit als besonders geeignet. In Abhängigkeit vom gewünschten Polymerisationsgrad beträgt der Molanteil des Polymerisationsinitiators 0,2 bis 2%, bezogen auf die Summe der Monomereinwaage. Das Arbeiten unter Inertbedingungen erfolgt in bekannter Weise, zum Beispiel durch Spülen der Apparatur mit Stickstoff.

Die als Ausgangsstoff dienenden Monomerverbindungen der allgemeinen Formel II sind nach dem von M. Finkelmann u. a. in Makromol. Chem. 179 (1978) S. 273 beschriebenen Verfahren zugänglich.

Die Monomerverbindungen der allgemeinen Formel III werden dadurch erhalten, daß die 4-(omega-Acryloylalkylenoxybenzoësäure) mit einigen Tropfen Dimethylformamid und einer Spur 2,4-Di-tert.-butylphenol versetzt und mit Thionylchlorid in die Säurechloride überführt werden. Nach 15 bis 30 Minuten liegt eine homogene Lösung des Säurechlorids vor. Dieses wird in einem Chlorkohlenwasserstoff aufgenommen.. und bei Temperaturen zwischen 0 und 5°C mit einer Mischung aus Anisidin und Triethylamin, so daß ein geringer Überschuß zur als Nebenprodukt entstandenen Salzsäure vorliegt, im gleichen Chlorkohlenwasserstoff versetzt. Unter Rühren bildet sich das gewünschte omega-substituierte Benzoësäure-p-alkoxyanilid. Nach Verdünnen mit weiterem Chlorkohlenwasserstoff, Zugabe von verdünnter Salzsäure und anschließendem Neutralwaschen mit Wasser fällt das Reaktionsprodukt sofort in sehr guter Ausbeute an. Diese Verbindungen und auch die daraus ebenfalls herstellbaren Poly(methacryloylalkylenoxybenzoësäure-p-alkoxyanilide zeigen kein flüssigkristallines Verhalten und haben einen festen Schmelzpunkt.

Die erfindungsgemäßen neuen flüssigkristallinen Methacryloylalkylenoxybenzoësäurecopolymeren der allgemeinen Formel I werden als rein weiße Produkte mit einer Ausbeute > 80% erhalten. Sie besitzen überraschenderweise neben einer nematischen auch eine smektilische Phase. Die Phasenumwandlungstemperaturen schließen einen Bereich von 35 bis 115°C ein. Sie zeichnen sich durch eine verbesserte Medierbeständigkeit und eine hohe thermisch-oxidative Resistenz aus. Lage und Art der flüssigkristallinen Phasenumwandlungsbereiche und die Glastemperaturen können durch die Wahl des Ausgangsverhältnisses der Verbindung II und III gezielt variiert werden.

#### Ausführungsbeispiele

##### Herstellung von Methacryloylhexylenoxybenzoësäure-p-methoxyanilid

9,8g (0,03 mol) Methacryloylhexylenoxybenzoësäure werden zusammen mit 4 Tropfen Dimethylformamid und einer Spur 2,4-Di-tert.-butylphenol in 30ml Chloroform gelöst. Unter Rühren werden bei Zimmertemperatur 20ml Thionylchlorid zugetropft. Nach etwa 15 Minuten ist die unlösliche Säure in das lösliche Säurechlorid überführt. Nun wird die Mischung aus 6ml Triethylamin und 37g p-Anisidin in 50ml Chloroform unter Eiskühlung vorsichtig hinzugefügt. Nach etwa 1 Stunde wird mit weiteren 50ml Chloroform verdünnt und zunächst mit verdünnter Salzsäure und dann mit Wasser neutral gewaschen. Das Produkt liegt sofort als gut filtrierbarer Niederschlag vor. Das Rohprodukt wird aus Isopropanol umkristallisiert. Nach dem Absaugen liegen 8,8g dünnenschichtchromatografisch reines Methacryloylhexylenoxybenzoësäure-p-methoxyanilid vor: F: 135,6-136,1°C. Durch Einengen werden aus dem Filtrat noch einmal 0,8g Produkt erhalten. Die Gesamtausbeute beträgt demnach 9,6g, das sind 77,4% der Theorie.

	berechnet	gefunden
C	70,05	70,3
H	7,1	7,2
N	3,4	3,3

**Beispiel 1**

1 g Methacryloylhexylenoxybenzoësäure-p-methoxyanilid werden mit 1 g Methacryloylhexylenoxybenzoësäure-p-methoxyphenylester in 35 ml Tetrahydrofuran gelöst und in eine mit Reinststickstoff vorgespülte Ampulle, in die zuvor 0,0159 g Azo-bis-isobutyronitril eingewogen wurden, überführt. Das Gefäß wird verschlossen und im Thermostaten bei 60°C über 60 Stunden polymerisiert. Danach wird abgekühlt, die Ampulle geöffnet und der Inhalt in 50 ml Methanol gegeben. Dabei fällt das Copoly-(methacryloylhexylenoxybenzoësäure-p-methoxyphenylester-methacryloylhexylenoxybenzoësäure-p-methoxyphenylanilid) als weißer Niederschlag aus. Es wird zweimal mit Tetrahydrofuran/Ethanol umgefällt und schließlich bei 45°C im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Es werden 1,7 g Copolymerisat erhalten, das sind 85% der Theorie, bezogen auf die eingesetzten Monomerverbindungen. Das Copolymer ist chromatografisch frei von den Ausgangsstoffen und liefert bei der Elementaranalyse folgende Werte:

	berechnet	gefunden
C	69,97	69,92
H	6,97	6,89
N	1,7	1,68

Die DSC-Analyse (Figur 1) weist für das Copoly-(methacryloylhexylenoxybenzoësäure-p-methoxyphenylester-methacryloylhexylenoxybenzoësäure-p-methoxyphenylanilid) zwei flüssigkristalline Phasen mit folgenden Umwandlungstemperaturen auf:

Tg/s = 68°C, Ts/n = 90°C,

Tn/i = 113°C.

Das Phasendiagramm dieser Copolymerverbindung ist in Figur 2 dargestellt.

**Beispiel 2**

0,5 g Methacryloylhexylenoxybenzoësäure-p-methoxyanilid werden in 40 ml Toluol mit 1,5 g

Methacryloylhexylenoxybenzoësäure-p-methoxyphenylester in Gegenwart von 0,0159 g Azo-bis-isobutyronitril innerhalb von 72 Stunden bei 60°C copolymerisiert. Nach dem Fällen mit Methanol und dreifachem Umkristallisieren aus Tetrahydrofuran/Ethanol (1:1) werden 1,65 g Copolymer erhalten (Ausbeute: 82,5%).

Elementaranalyse:

	berechnet	gefunden
C	69,92	69,47
H	6,905	6,89
N	0,85	0,86

Als Umwandlungstemperaturen der smakischen und der nematischen Phase wurden ermittelt:

Tg/s = 48°C, Ts/n = 80°C,

Tn/i = 111°C.

**Beispiel 3**

Es wird, wie im Beispiel 1 beschrieben, ein Copolymer aus Methacryloylhexylenoxybenzoësäure-p-tert.-butyphenylester und Methacryloylhexylenoxybenzoësäure-p-methoxyanilid hergestellt, wobei diese Monomerverbindungen im molaren Verhältnis a:b = 1:1 eingesetzt werden. Das daraus erhaltene Copolymer ist flüssigkristallin und weist Umwandlungstemperaturen von Tg/s = 35°C, Ts/n = 72°C und Tn/i = 105°C auf.

**Vergleichsbeispiele**

**Vergleichsbeispiel 1**

2,2 g Methacryloylhexylenoxybenzoësäure-p-methoxyanilid werden in Gegenwart von 0,02 g Azo-bis-isobutyronitril radikalisch polymerisiert. Die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes erfolgt analog Beispiel 2. Die Elementaranalyse des erhaltenen Homopolymers ist identisch mit der der eingesetzten Monomerverbindung.

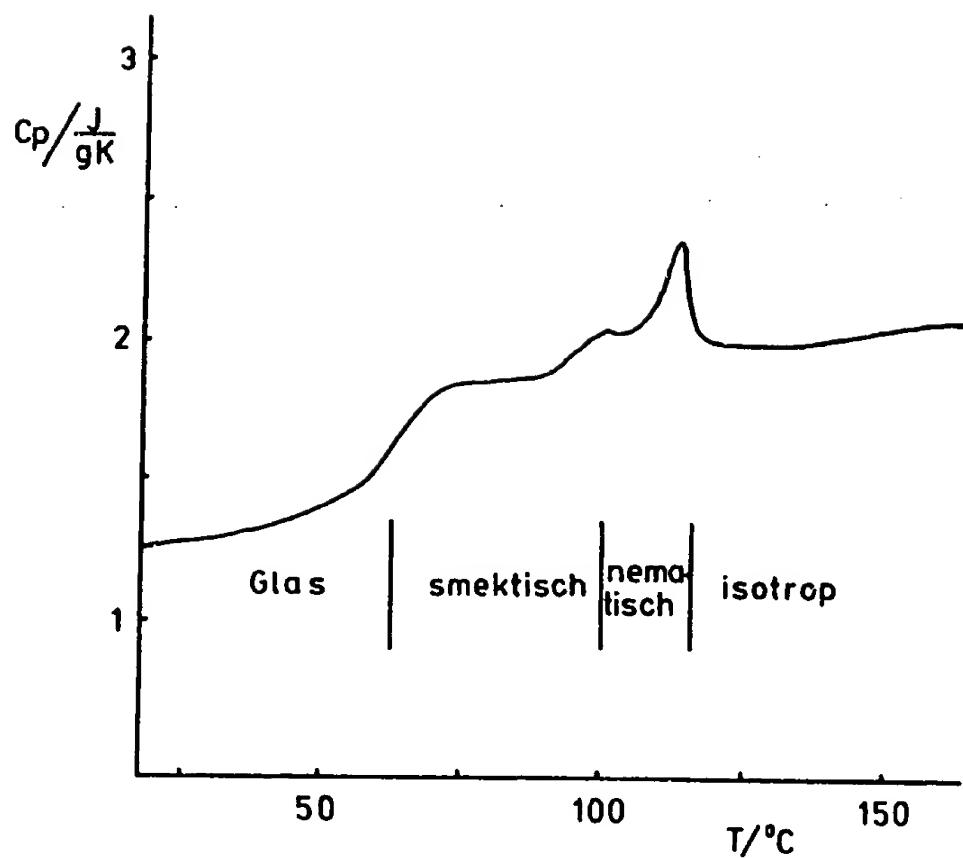
	Monomerverbindung	Homopolymer
C	70,3	70,3
H	7,23	7,22
N	3,3	3,32

Die LSC-Analyse (Figur 3) weist nach, daß das Poly-(methacryloylhexylenoxybenzoësäure-p-methoxyanilid) keine flüssigkristalline Phase besitzt. Als Schmelzpunkt wird ein Wert von 127°C ermittelt.

**Vergleichsbeispiel 2**

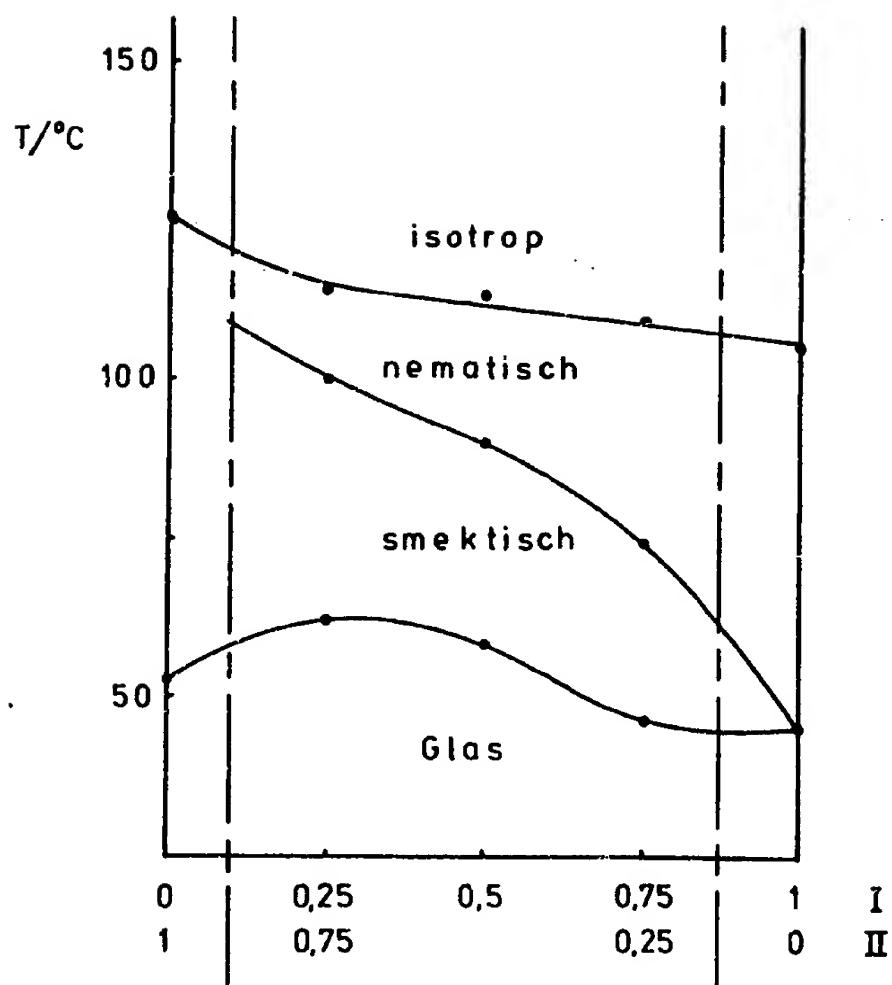
Die Copolymerisation wird analog Beispiel 1 durchgeführt, wobei als Amidkomponente das Methacryloyloxyethoxybenzoësäure-p-methoxyanilid eingesetzt wird. Hierbei zeigt sich, daß die durch die Copolymerisation angestrebte Entkopplung der CO-NH-Wechselwirkungen in der mesogenen Struktur durch die enge Anknüpfung der Seitenkette an die Polymerhauptkette überkompenziert wird. Dieses Copolymer ist nicht flüssigkristallin und hat einen Schmelzpunkt von 135°C.

276297

Fig. 1

276297

Fig. 2



27629γ

Fig. 3